

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

17.02.04

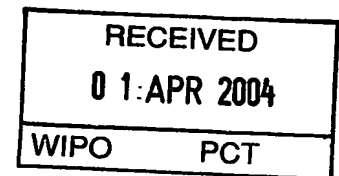
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 2 月 1 9 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 6 7 9 2 2
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 6 7 9 2 2]

出 願 人
Applicant(s): 日本化学工業株式会社
長瀬産業株式会社

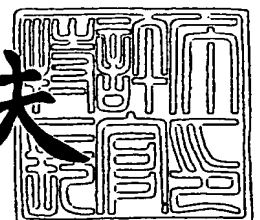


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 3 月 1 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 NC1-008

【提出日】 平成14年12月19日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08K 5/50
C09K 3/16 107

【発明者】

【住所又は居所】 東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化学工業株式会社研究開発本部内

【氏名】 川壁 弘

【発明者】

【住所又は居所】 東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化学工業株式会社化学品事業本部内

【氏名】 杉矢 正

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋小舟町5番1号 長瀬産業株式会社内

【氏名】 荒井 重幸

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋小舟町5番1号 長瀬産業株式会社内

【氏名】 斎丸 仁

【特許出願人】

【識別番号】 000230593

【氏名又は名称】 日本化学工業株式会社

【代表者】 棚橋 純一

【特許出願人】

【識別番号】 000214272

【氏名又は名称】 長瀬産業株式会社

【代表者】 長瀬 洋

【代理人】

【識別番号】 100106002

【弁理士】

【氏名又は名称】 正林 真之

【選任した代理人】

【識別番号】 100116872

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤田 和子

【選任した代理人】

【識別番号】 100109265

【弁理士】

【氏名又は名称】 小池 誠

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 058975

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

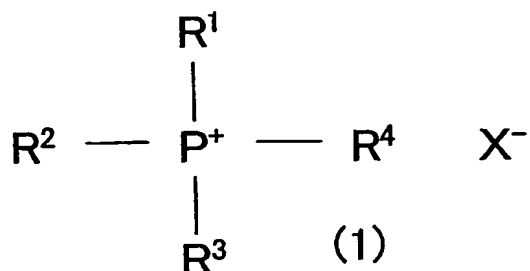
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリエステル樹脂用帯電防止剤および帯電防止性ポリエステル樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1)

【化 1】



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は炭素原子数 3～8 の直鎖状または分岐状のアルキル基、 R^4 は炭素原子数 10～22 の直鎖状または分岐状のアルキル基を示し、アルキル基はヒドロキシ基またはアルコキシ基で置換されていてもよい。また、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれが同一の基であっても異なる基であってもよい。 X^- は、4 フッ化ホウ素イオン又は 6 フッ化リンイオンを示す。)

で表されるホスホニウム塩を含有する、ポリエステル樹脂用帯電防止剤。

【請求項 2】 前記ホスホニウム塩がトリ n -ブチル n -ヘキサデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素である、請求項 1 に記載のポリエステル樹脂用帯電防止剤。

【請求項 3】 少なくとも請求項 1 又は 2 のいずれか 1 項に記載のポリエステル樹脂用帯電防止剤とポリエステル樹脂とが配合されてなる、帯電防止性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 4】 請求項 1 又は 2 のいずれか 1 項に記載のポリエステル用帯電防止剤の配合量が、ポリエステル樹脂 100 重量部あたり 0.01 重量部から 50 重量部である請求項 3 記載の帯電防止性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 5】 プラスチックボトル、繊維、フィルム、布、不織布、接着剤、又は磁気カードである請求項 3 又は 4 に記載の帯電防止性ポリエステル樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、ポリエステル樹脂に優れた帯電防止性を付与することのできるホスホニウム塩系帯電防止剤、およびこれを含有する透明性に優れた帯電防止性ポリエステル樹脂組成物に関する。

【0002】**【従来の技術】**

ポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステルは、優れた化学的、機械的性質、透明性を利用して、プラスチックボトル（飲料用PETボトルを含む。）、繊維、フィルム（写真フィルムを含む。）、布、不織布、接着剤等に利用されている。また、ポリエステルフィルムは、クレジットカード等の磁気カード用としても広く利用されている。

【0003】

しかし、ポリエステルは静電気が帯電しやすく、埃や異物の付着といった問題や静電気に伴う障害発生の可能性もあり、帯電防止性能の付与を求められていた。

【0004】

帯電防止性能を付与するために、界面活性剤を樹脂に配合することが提案されている。例えば、帯電防止剤としてポリエチレングリコールとアルキルスルホン酸塩をポリエチレンテレフタレートに混合し、制電性を改良することが提案されている。また、アルキルスルホン酸金属塩やアルキルスルホン酸ホスホニウム塩をポリエステルに配合する方法やアンモニウム塩を塗布又は練り込む方法等が提案されている。

【0005】

しかし、これらをポリエステル樹脂に配合すると色調が白色不透明になったり、耐熱性に問題が生じることがある。

【0006】

そのような問題点を勘案し、特許文献1には、対アニオン（a）および分子内

に1個のカチオン性基(b)を有する化合物からなる樹脂用帯電防止剤が開示されている。カチオン性基(b)としては4級アンモニウム塩基またはホスホニウム塩基が、対アニオン(a)としてはプロトン酸とルイス酸の組み合わせが記載されているが、実施例においてはアンモニウム塩をポリカーボネート樹脂に対して評価したのみであり、本件特許発明を構成する特定の構造のホスホニウム塩については具体的な開示も示唆もない。ホスホニウム塩とアンモニウム塩とでは熱分解温度に大きな差異があるため、練り込みや成形時に高温となるプラスチック材料用の帯電防止剤として用いる際には、両者は必ずしも同列に論じることができない。

【0007】

他方、特許文献2には、特定のホスホニウム塩からなるポリカーボネート用帯電防止剤及び帯電防止性ポリカーボネート樹脂組成物が開示されている。そして、ホスホニウム塩としてアニオン基が6フッ化リン及び6フッ化アンチモンの化合物を使用している。

【0008】

ところで、ポリカーボネート樹脂では、原料として用いられるビスフェノールAのごく一部が必然的に未反応となり、微量のビスフェノールAが混入していることになる。そして、ビスフェノールAは、内分泌かく乱物質(環境ホルモン)の疑いが強いとされている。また、ポリカーボネート樹脂は、CDや光ファイバーなど光学関連、カメラ、携帯電話、OA機器、電子機器、医療機器、自動車などの部品、ゴーグルなどスポーツ用品、ほ乳びんやベビー・集団給食用食器、また、ドームの屋根やガラスに代わる窓といった建材に使われている。

【0009】

【特許文献1】

特開平11-92751号公報

【特許文献2】

特開2002-173592号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題の解決を課題とするものであり、その目的とするところは、ポリエステル樹脂に優れた帯電防止性を付与することができる新規な帯電防止剤およびこれを含有する透明性に優れた帯電防止性ポリエステル樹脂組成物を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

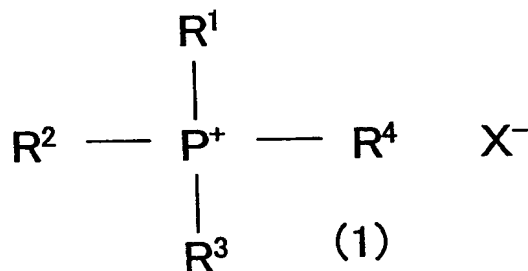
本発明者らは、ポリエステル樹脂に対し帯電防止剤として特定のホスホニウム塩を配合することにより、上記の問題点を解決できることを見出した。

【0012】

すなわち、本発明の一側面は、下記一般式(1)

【0013】

【化2】



【0014】

(式中、R¹、R²及びR³は炭素原子数3～8の直鎖状または分岐状のアルキル基、R⁴は炭素原子数10～22の直鎖状または分岐状のアルキル基を示し、アルキル基はヒドロキシ基またはアルコキシ基で置換されていてもよい。また、R¹、R²及びR³はそれぞれが同一の基であっても異なる基であってもよい。X⁻は、4フッ化ホウ素イオン又は6フッ化リンイオンを示す。)で表されるホスホニウム塩を含有する、ポリエステル樹脂用帯電防止剤である。

【0015】

好適な実施形態としては、前記ホスホニウム塩は、トリn-ブチルn-ヘキサデシルホスホニウム4フッ化ホウ素である。

【0016】

また本発明の他の側面は、前記ポリエステル用帯電防止剤とポリエステル樹脂

とが配合されてなる、帯電防止性ポリエステル樹脂組成物である。好適な実施形態としては、帯電防止性ポリエステル樹脂組成物は、ポリエステル樹脂 100 重量部あたり、前記ポリエステル樹脂用帯電防止剤が 0.01 重量部から 50 重量部配合されてなる。

【0017】

更に本発明の他の側面では、プラスチックボトル、繊維、フィルム、布、不織布、接着剤、又は磁気カードである帯電防止性ポリエステル樹脂組成物が提供される。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を詳細に説明する。

【0019】

本発明のポリエステル用帯電防止剤は、前記一般式 (1) で表されるホスホニウム塩を有効成分として含有するものであり、前記一般式 (1) で表されるホスホニウム塩の式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、炭素原子数 3～8 の直鎖状または分岐状のアルキル基を示し、アルキル基はヒドロキシ基またはアルコキシ基で置換されていてもよい。 R^4 は、炭素原子数 10～22 の直鎖状または分岐状のアルキル基を示し、アルキル基はヒドロキシ基またはアルコキシ基で置換されていてもよい。 X^- は、4 フッ化ホウ素イオン又は 6 フッ化リンイオンを示す。

【0020】

R^1 、 R^2 及び R^3 としては、具体的には、プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-オクチル基、ヒドロキシプロピル基等が挙げられる。また R^4 としては、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、ドコシル基等が挙げられる。 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれが同一の基であっても、異なる基であってもよい。

【0021】

前記一般式 (1) で表されるホスホニウム塩の具体的な化合物例としては、トリブチル *n*-デシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素、トリブチル *n*-ドデシルホス

ホニウム 4 フッ化ホウ素、トリブチル n -テトラデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素、トリブチル n -ヘキサデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素、トリブチル n -オクタデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素、トリブチル n -エイコシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素、トリブチル n -ドコシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素、トリプロピル n -デシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素、トリプロピル n -ドデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素、トリプロピル n -テトラデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素、トリプロピル n -ヘキサデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素、トリプロピル n -オクタデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素、トリス (ヒドロキシプロピル) n -デシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素、トリヘキシル n -ドデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素、トリヘキシル n -ヘキサデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素、トリオクチル n -ドデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素、トリオクチル n -オクタデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素、トリス (ヒドロキシプロピル) n -ドデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素、トリス (ヒドロキシプロピル) n -テトラデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素、トリス (ヒドロキシプロピル) n -ヘキサデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素、トリス (ヒドロキシプロピル) n -オクタデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素等を例示することができる。これらのホスホニウム塩は 1 種または 2 種以上で用いられ、これらの中、トリブチル n -ヘキサデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素が好ましい。

【0022】

前記一般式 (1) で表されるホスホニウム塩の更なる具体的な化合物例としては、トリブチル n -デシルホスホニウム 6 フッ化リン、トリブチル n -ドデシルホスホニウム 6 フッ化リン、トリブチル n -テトラデシルホスホニウム 6 フッ化リン、トリブチル n -ヘキサデシルホスホニウム 6 フッ化リン、トリブチル n -オクタデシルホスホニウム 6 フッ化リン、トリブチル n -エイコシルホスホニウム 6 フッ化リン、トリブチル n -ドコシルホスホニウム 6 フッ化リン、トリプロピル n -デシルホスホニウム 6 フッ化リン、トリプロピル n -ドデシルホスホニウム 6 フッ化リン、トリプロピル n -テトラデシルホスホニウム 6 フッ化リン、トリプロピル n -ヘキサデシルホスホニウム 6 フッ化リン、トリプロピル n -オクタデシルホスホニウム 6 フッ化リン、トリス (ヒドロキシプロピル) n -デシ

ルホスホニウム 6 フッ化リン、トリヘキシル n - ドデシルホスホニウム 6 フッ化リン、トリヘキシル n - ヘキサデシルホスホニウム 6 フッ化リン、トリオクチル n - ドデシルホスホニウム 6 フッ化リン、トリオクチル n - オクタデシルホスホニウム 6 フッ化リン、トリス (ヒドロキシプロピル) n - ドデシルホスホニウム 6 フッ化リン、トリス (ヒドロキシプロピル) n - テトラデシルホスホニウム 6 フッ化リン、トリス (ヒドロキシプロピル) n - ヘキサデシルホスホニウム 6 フッ化リン、トリス (ヒドロキシプロピル) n - オクタデシルホスホニウム 6 フッ化リン等を例示することができる。これらのホスホニウム塩は 1 種または 2 種以上で用いられる。

【0023】

本発明のポリエステル樹脂用帯電防止剤は、ホスホニウム塩であることが必須の要件である。同様なカチオン型帯電防止剤としてアンモニウム塩も知られているが、ホスホニウム塩はアンモニウム塩に比べて耐熱性が高く、比較的高温で樹脂と混練・成型する際にも熱分解を起こし難いことが知られている。従って、アンモニウム塩では熱分解を起こすために使用することができない場合でも、ホスホニウム塩であれば問題なく使用することができる。

【0024】

本発明において、ホスホニウム塩を構成するカチオン部分の 4 つの置換基のうち、3 つを比較的短いアルキル基である炭素数 3 ~ 8 のアルキル基、残り 1 つを長鎖のアルキル基である炭素数 10 ~ 22 のアルキル基を用いるのが優れた帯電防止性能を得るためには好ましい。これは、4 つの置換基すべてを同一の基とするのに比べ、界面活性剤としての性能が向上するためである。また、ホスホニウム塩を構成するアニオン部分として 4 フッ化ホウ素又は 6 フッ化リンを用いることが必須の要件である。これは、他のアニオンを使用する場合に比べて耐熱性が飛躍的に向上するためである。本発明の帯電防止剤は、このアニオン部分とカチオン部分との相乗効果により、従来のアンモニウム塩系及びホスホニウム塩系の帯電防止剤と比べて帯電防止性及び耐熱性が飛躍的に向上するため、樹脂練り込み時や成型時に分解を起こすことなく各種樹脂に配合することができ、そして各種樹脂に帯電防止性、耐熱性を付与し、さらに透明性の優れた樹脂とすることが

できる。

【0025】

本発明のポリエステル樹脂用帯電防止剤は、通常室温においてその性状は固体であるが、レーザー法により求められる平均粒径が $100\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\sim 50\mu\text{m}$ 、より好ましくは $1\sim 20\mu\text{m}$ である。平均粒径が $100\mu\text{m}$ より大きいと、樹脂へ練り込む際に分散性が悪く、優れた帯電防止効果を得ることができないためである。また、本発明のポリエステル樹脂用帯電防止剤は、融点が樹脂の混練温度よりも低く混練時にはその性状が液体となるため、分散性が良いことが特徴である。

【0026】

さらに本発明においては、ポリエステル樹脂用帯電防止剤中に残存するハロゲンの量が硝酸銀滴定によって測定した値で 500ppm 以下、好ましくは 400ppm 以下である。ここで、残存するハロゲンとは、硝酸銀滴定によって銀と難溶性塩を作成する、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオンのことを言う。塩素イオン等の残存量が 500ppm よりも多いと、樹脂に添加し成型する際に金型を腐食させる原因となり、また得られた樹脂成型物が黄色く着色する傾向があるため好ましくない。

【0027】

本発明のポリエステル樹脂用帯電防止剤は、例えば以下のようにして製造することができる。トリアルキルホスフィンとハロゲン化アルキルを不活性ガス雰囲気下で反応させ、アニオン基がハロゲンであるホスホニウム塩を得た後（特開昭63-119491号公報記載）所望により中和・酸化処理を行い（特開平11-124388号公報記載）、次に得られたホスホニウム塩水溶液中にホウフッ化ナトリウム水溶液等のホウフッ化アルカリ金属水溶液又は6フッ化リン酸カリウム等の6フッ化リン酸アルカリ金属を滴下し、洗浄、乾燥、所望により粉碎することにより、目的とするテトラアルキルホスホニウム4フッ化ホウ素又はテトラアルキルホスホニウム6フッ化リンを得ることができる。なお洗浄は、得られたテトラアルキルホスホニウム4フッ化ホウ素又はテトラアルキルホスホニウム6フッ化リンにイオン交換水を加え、洗浄後ろ過する操作を、ろ液を硝酸銀滴定

により分析してろ液からハロゲンが500ppm以下となるまで繰り返し行うことが好ましい。得られた結晶を乾燥、粉碎し、目的とする樹脂用帯電防止剤を得る。アニオン基がハロゲンであるホスホニウム塩としては、トリブチルヘキサデシルホスホニウムクロライド、トリブチルドデシルホスホニウムクロライド、トリプロピルヘキサデシルホスホニウムクロライド、トリブチルヘキサデシルホスホニウムプロマイド、トリブチルオクタデシルホスホニウムプロマイド等を例示することができ、これらは市販されているものを用いてもよい。

【0028】

本発明のポリエステル樹脂用帯電防止剤は、本発明の目的を損なわない限りにおいて、他の帯電防止剤と併用することができる。併用することができる他の帯電防止剤としては特に限定はなく、広く公知のものを使用することができ、例えば、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アンモニウム塩、他のホスホニウム塩等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0029】

本発明の帯電防止性ポリエステル樹脂組成物は、少なくとも前記一般式(1)で表されるホスホニウム塩とポリエステル樹脂とが配合されてなる。

【0030】

本発明に使用され得るポリエステル樹脂は、例えば、一般的なポリエステル樹脂であってもよく、例えばテレフタル酸又はテレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとの縮合物であって、酸成分の一部を例えば、アジピン酸、イソフタル酸、イソフタル酸ジメチル、セバシン酸および無水トリメリット酸のいずれか一種または複数種と置換され、ジオール成分の一部を例えば、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ポリエチレングリコール(分子量400~30000)、ポリオキシエチレンビスフェノールAエーテル($n=1\sim4$)、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルおよび2,6-ナフタレンジカルボン酸のいずれか一種または複数種と置換された重合体である。本発明に使用され得るポリエステル樹脂には、例えば、ポリアルキレンアリーレート(poly(alkylene arylate))が含まれていてもよい。

【0031】

また本発明において使用されるポリエステル樹脂としては、好ましくは、必須酸成分として例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸およびスチルベンジカルボン酸からなる化学種から選択される少なくとも1種の二塩基酸と、必須ジオール成分としての1, 4-シクロヘキサンジメタノールとの縮合物が挙げられる。より好ましくは、前記縮合物に酸成分として例えば、炭素数8から14の芳香族ジカルボン酸、炭素数4から12の脂肪族ジカルボン酸、および炭素数8から12の脂環式ジカルボン酸からなる化学種から選択される少なくとも1種の二塩基酸を更に含有する。更に好ましくは、フタル酸、シクロヘキサン二酢酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸およびセバシン酸からなる化学種から選択される少なくとも1種の二塩基酸を含有する。また好ましくは、前記縮合物にジオール成分として例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコールおよびテトラメチルシクロブタンジオールからなる化学種から選択される少なくとも1種グリコール成分を更に含有する。

【0032】

前記一般式(1)で表されるホスホニウム塩とポリエステル樹脂とは、当業者に周知の方法で配合される。例えば、マスターバッチ法と直接配合法とが挙げられる。マスターバッチ法の場合、高濃度のホスホニウム塩とポリエステル樹脂とを配合混練し、マスターバッチ化した後、所望量のポリエステル樹脂と配合され押し出し成形もしくは射出成形がなされる。また直接配合法の場合、所望量のホスホニウム塩と所望量のポリエステル樹脂とを配合し、押し出し成形もしくは射出成形する。更にはカレンダーロールで混練する方法も挙げられる。

【0033】

前記一般式(1)で表されるホスホニウム塩とポリエステル樹脂との配合比率は、ポリエステル樹脂100重量部に対してホスホニウム塩が0.01重量部から50重量部であることが好ましい。ホスホニウム塩が0.01重量部よりも少

ないと、帯電防止能が発現しにくくなり、50重量部よりも多いと、樹脂組成物による成形性が損なわれるからである。また、ポリエステル樹脂100重量部に対してホスホニウム塩が0.1重量部から10重量部であることが更に好ましく、ポリエステル樹脂100重量部に対してホスホニウム塩が0.1重量部から7重量部であることが特に好ましい。

【0034】

ポリエステル樹脂とホスホニウム塩との混合方法及び混合順序には特に制限はなく、公知の混合機、例えば、タンブラー、リボンブレンダー、高速ミキサー等により混合し、その後一軸又は二軸押出機により熔融混練することができる。

【0035】

本発明の帯電防止性ポリエステル樹脂には、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、公知の添加剤、例えば、熱安定剤、離型剤、紫外線吸収剤、難燃剤、染料、顔料等が含まれていてもよい。

【0036】

本発明の帯電防止性ポリエステル樹脂組成物は、優れた帯電防止性能を有するとともに、透明性、光沢性、耐衝撃性に優れるため、家電部品、ディスプレイパーツ、化粧品パッケージ、玩具および文具等に好適に使用することができる。更には、建材、食品用パッケージ、シュリンクパッケージ、電子部品用法層およびブリスターパッケージ等にも好適に使用することもできる。

【0037】

【実施例】

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はそれら実施例に制限されるものではない。尚、「部」、「%」は断りの無い限り、重量基準に基づく。

【0038】

(製造例1)

トリ n-ブチル n-ヘキサデシルホスホニウムクロライド50%水溶液(日本化学工業株式会社製)1783g(1.924モル)をイオン交換水9Lで希釈した。ホウフッ化ナトリウム(森田化学工業社製)222.0g(2.024モ

ル) をイオン交換水 1 L に溶解し、不溶分をろ紙でろ化した後、室温 (15℃) にてホスホニウム塩水溶液中に滴下した。滴下終了後、室温 (25℃) で 60 分間熟成した。

【0039】

次に、得られたスラリーを遠心分離機でろ過した。ろ過後得られた結晶にイオン交換水 6 L を加えて室温にて 15 分間攪拌し、再び遠心分離機でろ過した。ろ液を硝酸銀水溶液滴定で分析し、ハロゲン陰性になるまでスラリーの洗浄・再ろ過を繰り返した。

【0040】

次いで減圧 (5 mmHg) 下、70℃にて乾燥を行った。乾燥は重量が変化しなくなるまで行い、18 時間後に終了した。得られたトリ n-ブチル n-ヘキサデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素は 939 g であった (収率 94.3%)。70℃で熔融状態にあるトリブチルヘキサデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素をステンレス製バットに移し、室温にて固化させた。粉碎後、篩でふるい、10 mmHg、40℃で再乾燥して目的とするトリブチルヘキサデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素を得た (帯電防止剤 A)。

【0041】

融点: 54℃ (光透過式融点測定装置)

分解温度: 421℃ (TG-DTA)

ハロゲン含有量: 85 ppm (硝酸銀滴定)

残存水分量: 0.20% (カールフィッシャ水分計)

【0042】

(製造例 2)

トリ n-ブチルテトラデシルホスホニウムクロライド 50% 水溶液 (日本化学工業株式会社製) 178.3 g (0.192 モル) 及びホウフッ化ナトリウム (森田化学工業社製) 22.20 g (0.202 モル) を用いた他は、製造例 1 と同様の操作を行い、トリ n-ブチル n-テトラデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素を得た (帯電防止剤 B)。

【0043】

融点: 53℃ (光透過式融点測定装置)

分解温度: 423℃ (TG-DTA)

ハロゲン含有量: 78 ppm (硝酸銀滴定)

残存水分量: 0.18% (カールフィッシャー水分計)

【0044】

(製造例3)

トリ n-ブチル n-ヘキサデシルホスホニウムクロライド 50%水溶液 277.3 g (3.0 モル) 及びホウフッ化ナトリウムの代わりに 6 フッ化リン酸カリウム 579.8 g (3.15 モル) を用いた他は、製造例 1 と同様の操作を行い、トリ n-ブチル n-ヘキサデシルホスホニウム 6 フッ化リンを得た (帯電防止剤 C)。

【0045】

融点: 50.0℃ (光透過式融点測定装置)

分解温度: 369.7℃ (TG-DTA)

ハロゲン含有量: 89 ppm (硝酸銀滴定)

残存水分量: 0.21% (カールフィッシャー水分計)

【0046】

(参考例1)

トリ n-ブチルヘキサデシルホスホニウムクロライドの代わりに 50% テトラ n-ブチルホスホニウムクロライド 1127 g (1.924 モル) を用いた他は実施例 1 と同様の操作を行い、テトラ n-ブチルホスホニウム 4 フッ化ホウ素を得た (帯電防止剤 D)。

【0047】

融点: 99℃ (光透過式融点測定装置)

分解温度: 389.4℃ (TG-DTA)

【0048】

(実施例 1~4)

ポリエステル樹脂として DuraStar DS2010 (イーストマンケミカル社製) を用いた。それと各種帯電防止剤とを表 1 に記載の配合量によってポ

リエチレン製袋内で配合ブレンドした後、二軸押出機によりペレットを作成した。次に、このペレットを、射出成形機を用いて50mm×80mm×厚さ3mmのプレートを作成し、それぞれの試験に供した。試験結果を表1に示す。

【0049】

試験方法は以下の通りである。

【0050】

外観については、目視にて、着色及びにごりを観察した。

【0051】

表面抵抗値については、JIS K6911に準拠して行った。雰囲気は、23℃/60%であった。電極には、導電ペースト（Ag）を用いた。測定時間は1分間であった。印加電圧は500Vであった。

【0052】

（比較例1～3）

帯電防止剤の種類を表1に示すとおり変える以外は、実施例1と同様の操作を行い、各種ペレットを得た。得られた各種ペレットならびに比較例1においては帯電防止剤を配合しなかったペレットを用いて、実施例1と同様に試験片を作成し、各種の試験を行った。結果を表1に示す。なお、表1中の表面抵抗値（ Ω ）の欄で、例えば、「E+12」と記載されているのは、表面抵抗値が 10^{12} のオーダーであることを示す。この記載については、下記の表2中の表面抵抗値（ Ω ）の欄でも同様である。

【0053】

【表 1】

		実施例				比較例		
		1	2	3	4	1	2	3
DS2010 (部)		100	100	100	100	100	100	100
帯電防止剤(部)	A	2	0.5	5	—	—	—	—
	B	—	—	—	2	—	—	—
	D	—	—	—	—	—	2	—
	E	—	—	—	—	—	—	2
表面抵抗値 (Ω)		E+12	E+13	E+11	E+12	>E+14	E+13	E+12
外観		無色 透明	無色 透明	無色 透明	無色 透明	無色 透明	白濁	白濁

DS2010: デュラスター DS2010

帯電防止剤 A: トリ n-ブチル n-ヘキサデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素

帯電防止剤 B: トリ n-ブチル n-ドデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素

帯電防止剤 D: テトラ n-ブチルホスホニウム 4 フッ化ホウ素

帯電防止剤 E: ドデシルスルホン酸ソーダ

【0054】

実施例 1～4 は、いずれも本発明の帯電防止剤を使用したケースであり、表面抵抗値は低く、また外観は無色透明である。

【0055】

一方、比較例 1 は帯電防止剤が全く配合されないケースであり、この場合は当然ながら表面抵抗値は要求レベルを満足しなかった。比較例 2 は、上記一般式 (1) におけるアルキル R⁴ が炭素数 4 であるホスホニウム塩であり、表面抵抗値が劣ることがわかる。また比較例 3 は帯電防止剤として公知のドデシルスルホン酸ソーダを配合したケースである。いずれも表面抵抗値は問題ないレベルであるが、外観が白濁した。

【0056】

(実施例 5)

ポリエチレンテレフタレート樹脂 (TR-4550BH、帝人化成社製) 100部および製造例1で合成した帯電防止剤Aを2部、卓上2軸混練機を用いて回転数100rpm、温度270℃にて熔融混練しペレットを得た。得られたペレットを用いて、射出成形機 (クロックナーF40) を使用し、シリンダー温度270℃ (ノズル部) にて円板状 (直径100mm×1.6mm) の試験片を作成し、それぞれの試験に供した。試験結果を表2に示す。なお、試験方法は上記の通りである。また、表2中、PETとは、ポリエチレンテレフタレートを意味する。

【0057】

(実施例 6 及び 7)

帯電防止剤Aの配合量を表2に示す通り変える以外は、全て実施例5と同様の操作を行い、試験片を作成し、各種の試験を行った。結果を表2に示す。

【0058】

(実施例 8)

帯電防止剤Aの代わりに帯電防止剤Bを用いる以外は、全て実施例5と同様の操作を行い、試験片を作成し、各種の試験を行った。結果を表2に示す。

【0059】

(実施例 9、10 及び 11)

ポリエチレンテレフタレート樹脂の代わりにポリブチレンテレフタレート樹脂 (ジュラネックス2002、ウィンテックポリマー社製) を用い、それぞれ表2に示す配合量で混練温度250℃にて実施例5と同様の操作を行い、ペレットを得た。得られたペレットを用いて、射出成形機 (クロックナーF40) を使用し、シリンダー温度260℃ (ノズル部) にて円板状 (直径100mm×1.6mm) の試験片を作成し、それぞれの試験に供した。試験結果を表2に示す。表2中、PBTとは、ポリブチレンテレフタレートを意味する。

【0060】

(比較例 4 ~ 8)

帯電防止剤の種類を表2に示す通り変える以外は、実施例5または実施例9と

同様の操作を行い、各種ペレットを得た。得られた各種ペレットならびに比較例 4 においては帯電防止剤を配合しなかったペレットを用いて、実施例 5 と同様に試験片を作成し、各種の試験を行った。結果を表 2 に示す。

【0061】

【表 2】

実施例											比較例					
	5	6	7	8	9	10	11	4	5	6	7	8				
P E T樹脂 (部)	100	100	100	100				100	100	100						
P B T樹脂 (部)					100	100	100				100	100				
帯電防 止剤(部)	A	2	0.5	5	-	2	-	-	-	-	-	-				
	B	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-				
	C	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-				
	D	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-				
	E	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	2				
表面抵抗値 (Ω)	E+13	E+14	E+12	E+13	E+13	E+13	E+13	E+16	E+15	E+13	E+17	E+13				
外観	無色透過明	無色透過明	無色透過明	無色透過明	無色透過明	無色透過明	無色透過明	無色透過明	無色透過明	白濁	無色透過明	白濁				

帯電防止剤 A : トリ n-ブチル n-ヘキサデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素
帯電防止剤 B : トリ n-ブチル n-ドデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素
帯電防止剤 C : トリ n-ブチル n-ヘキサデシルホスホニウム 6 フッ化リン
帯電防止剤 D : テトラ n-ブチルホスホニウム 4 フッ化ホウ素
帯電防止剤 E : ドデシルスルホン酸ソーダ

【0062】

実施例 5 ~ 11 は、いずれも本発明の帯電防止剤を使用したケースであり、表

面抵抗値は低く、また外観は無色透明である。

【0063】

一方、比較例 4、7 は帯電防止剤が全く配合されないケースであり、この場合は当然ながら表面抵抗値は要求レベルを満足しなかった。比較例 5 は、上記一般式 (1) におけるアルキル R⁴ が炭素数 4 であるホスホニウム塩であり、表面抵抗値が劣ることがわかる。また比較例 6、8 は帯電防止剤として公知のアルキルスルホン酸のナトリウム塩を配合したケースである。いずれも表面抵抗値は問題ないレベルであるが、外観が白濁した。

【0064】

【発明の効果】

以上のとおり、本発明のポリエステル樹脂用帯電防止剤は、ポリエステル樹脂に優れた帯電防止性を付与することができ、また、本発明の帯電防止性ポリエステル樹脂組成物は帯電防止性のみならず透明性、光沢性、耐衝撃性に優れるため、プラスチックボトル、繊維、フィルム、布、不織布、接着剤、又は磁気カード家電部品、ディスプレイパーツ、化粧品パッケージ、玩具、文具等に好適に使用することができる。

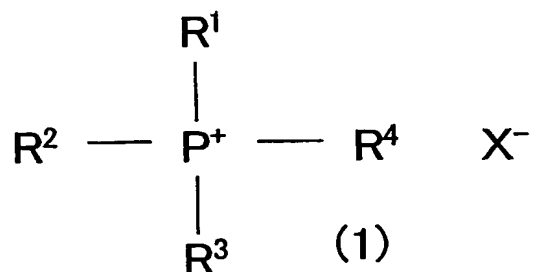
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ポリエステル樹脂組成物に帯電防止性を付与する。

【構成】 下記一般式 (1) で表されるホスホニウム塩を有効成分として含有することを特徴とするポリエステル樹脂用帯電防止剤およびそれからなる帯電防止性ポリエステル樹脂組成物。

【化1】



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は炭素原子数 3 ～ 8 の直鎖状または分岐状のアルキル基、 R^4 は炭素原子数 10 ～ 22 の直鎖状または分岐状のアルキル基を示し、アルキル基はヒドロキシ基またはアルコキシ基で置換されていてもよい。また、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれが同一の基であっても異なる基であってもよい。 X^- は、4 フッ化ホウ素イオン又は 6 フッ化リンイオンを示す。)

【選択図】 なし

特願 2002-367922

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000230593]

1. 変更年月日

1998年 2月18日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都江東区亀戸9丁目11番1号

氏 名

日本化学工業株式会社

特願 2 0 0 2 - 3 6 7 9 2 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 1 4 2 7 2]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 3 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市西区新町 1 丁目 1 番 1 7 号
氏 名	長瀬産業株式会社